

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105631

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C23C 14/34
C22B 9/04
C22B 9/22
C22B 11/02
// C22C 5/04

(21)Application number : 2000-295932

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
ISSHIKI MINORU
MIMURA KOJI

(22)Date of filing : 28.09.2000

(72)Inventor : ISSHIKI MINORU
MIMURA KOJI
NAGATA JUNICHI
OSAKO TOSHIYUKI

(54) HIGH-PURITY RUTHENIUM SPUTTERING TARGET AND MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-purity ruthenium sputtering target causing neither the increase of the scale of smelting facilities and auxiliary facilities thereof nor the complexity of operation and free from internal defects and also to provide a method for manufacturing it.

SOLUTION: Ruthenium raw material is melted by high-temperature plasma produced by regulating furnace pressure to 10 Torr to 2 atm (1.33×10^3 Pa to 2×10^5 Pa) and adding hydrogen to plasma working gas. By this procedure, the high-purity ruthenium sputtering target containing ≤ 0.1 wt.ppm each of alkali metal elements, such as sodium and potassium, ≤ 0.1 wt.ppm each of alkaline-earth metal elements, such as magnesium and calcium, ≤ 0.1 wt.ppm each of transition metal elements excluding platinum-group elements, ≤ 1 wt.ppb each of radioisotopes, such as uranium and thorium, and ≤ 30 wt.ppm, in total, of gas-component elements and free from internal defects can be obtained. It is preferable that the purity of ruthenium is ≥ 99.995 wt.%. As impurities, platinum-group elements of Rh, Pd, Os, Ir and Pt can be contained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105631

(P2002-105631A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 0 1
C 2 2 B 9/04		C 2 2 B 9/04	4 K 0 2 9
9/22		9/22	
11/02		11/02	
# C 2 2 C 5/04		C 2 2 C 5/04	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-295932(P2000-295932)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(71) 出願人 583178672

一色 実

宮城県仙台市太白区鉤取3丁目2-14

(71) 出願人 593178683

三村 耕司

宮城県仙台市太白区富沢3丁目23-16

(74) 代理人 100084087

弁理士 鶴田 朝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度ルテニウムスパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製錬装置及びその付帯装置の大型化や、操業の煩雑化を招くことが無く、内部欠陥のない高純度ルテニウムスパッタリングターゲット、及びその製造を可能とする方法を提供する。

【解決手段】 ルテニウム原料を、炉内圧を10 Torr \sim 2気圧 (1.33 \times 10³ Pa \sim 2 \times 10⁴ Pa) に調整し、プラズマ作動ガスに水素を添加した熱プラズマで溶解することにより、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、白金族元素を除いた遷移金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、ウラン、トリウムなどの放射性同位体元素のいずれの含有量も1重量ppb以下で、ガス成分元素の含有量が合計で30重量ppm以下である内部欠陥のない高純度ルテニウムスパッタリングターゲットを得ることができる。ルテニウムの純度が99.995重量%以上であることが好ましい。不純物としては、Rh、Pd、Os、Ir、Ptの白金族元素を含み

うる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にルテニウムからなり、アルカリ金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、アルカリ土類金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、白金族元素以外の遷移金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、放射性同位体元素のいずれの含有量も1重量ppb以下で、ガス成分元素の含有量が合計で30重量ppm以下であることを特徴とする高純度ルテニウムスパッタリングターゲット。

【請求項2】 ルテニウムの純度が99.995重量%以上であり、不可逆的不純物として白金族元素が含まれることを特徴とする請求項1に記載の高純度ルテニウムスパッタリングターゲット。

【請求項3】 ルテニウム原料を、プラズマ作動ガスに水素を添加した熱プラズマで溶解することを特徴とする高純度ルテニウムスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項4】 溶解中の炉内圧を10 Torr \sim 2気圧(1.33 \times 10³ Pa \sim 2 \times 10³ Pa)に調整することを特徴とする請求項3に記載の高純度ルテニウムスパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体メモリーのキャパシタ用電極などの形成に利用される高純度ルテニウムスパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体メモリーのキャパシタ用電極などの材料としてはルテニウムが用いられ、キャパシタ用電極は、ルテニウムスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法により形成される。

【0003】近年、半導体メモリーの高集積化、高密度化に伴い、各種の材料の見直しが行われ、ルテニウムスパッタリングターゲットにもさらなる高純度が求められている。例えば、MOSデバイスの特性を劣化させるナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属元素や、鉄などの遷移金属元素、及び、アルファ線放射することによって作動の原因となるウラン、トリウムなどの放射性同位体元素などの不純物は、極低濃度化することが強く求められている。

【0004】ところで従来は、ルテニウム原料の溶解は電子ビーム溶解法により行われている。この電子ビーム溶解法は、10⁻⁴ \sim 10⁻⁶ Torr (1.33 \times 10⁻³ \sim 1.33 \times 10⁻⁴ Pa)の高真空中で、ルテニウム原料に電子ビームを当て、その衝撃によりルテニウム原料を加熱溶解するとともに、ルテニウムに比して蒸気圧が高い不純物元素を蒸発除去する技術である。

【0005】しかし、電子ビーム溶解法は、排気量の大きな高真空排気装置が必要であり、しかも、高真空を

長時間、保持することが必要なことから、付帯装置が大掛かりとなる欠点がある。加えて、「工業加熱」第17巻(1980年)47頁で記載されているように、高電圧回路を使用することによる放電の危険性や、X線障害に関する対策の必要性、及び、出力を安定させるためのエミッション・スタビライザーの必要性が指摘されている。

【0006】また、電子ビームの径が細いために熔着面積が比較的狭く、不純物元素を極低濃度まで低減させるには、高真空中での長時間溶解が不可欠であり、ルテニウム自体の蒸発損失が増加するために、歩留まりが悪いという欠点もある。

【0007】さらに、電子ビームの径が細いことによる熔着面積の狭さは、溶解あるいは溶解反応により発生したガスが熔着面から抜けきれず、残存ガスがインゴット内部に気泡を形成するという製造上の問題をも引き起こす。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、精錬装置及びその付帯装置の大型化や、操業の煩雑化を招くことが無く、内部欠陥のない高純度ルテニウムスパッタリングターゲット、及びその製造を可能とする方法の提供にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、プラズマ作動ガスに水素を添加した低電圧・高電流である熱プラズマで、ルテニウム原料を溶解する熱プラズマ溶解法を適用すれば、高真空を必要とせず、かつ単一溶解工程によって、従来から問題とされていた金属不純物のみならずガス成分も充分低減され、内部欠陥のない高純度ルテニウムスパッタリングターゲットが得られることを見出し、本発明に至った。

【0010】すなわち、本発明の高純度ルテニウムスパッタリングターゲットは、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、白金族元素を除いた遷移金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、ウラン、トリウムなどの放射性同位体元素のいずれの含有量も1重量ppb以下で、ガス成分元素の含有量が合計で30重量ppm以下である。ルテニウムの純度が99.995重量%以上であることが好ましい。不純物としては、Rh、Pd、Os、Ir、Ptの白金族元素を含みうる。

【0011】また、本発明の高純度ルテニウムスパッタリングターゲットの製造方法は、ルテニウム原料を、プラズマ作動ガスに水素を添加した熱プラズマで溶解することを特徴とする。なお、溶解中の炉内圧を10 Torr

$r \sim 2$ 気圧 ($1.33 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 2 \times 10^5 \text{ Pa}$) に調整するのが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高純度ルテニウムスパッタリングターゲットの製造方法を詳細に説明する。本発明で用いるルテニウム原料は、通常市販されている純度 3 N 程度のものでよく、特に高純度化したものを用いる必要はない。

【0013】ルテニウム原料を水冷銅ハースに充填した後、プラズマ作動ガスに水素を添加した熱プラズマで溶解する熱プラズマ溶解法により行う。プラズマ作動ガス中の水素濃度は高いほど好ましい。溶解には、例えば、アーク溶解、プラズマアーク溶解、高周波プラズマ溶解などが挙げられる。

【0014】溶解中の炉内圧は、 $10 \text{ Torr} \sim 2$ 気圧 ($1.33 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 2 \times 10^5 \text{ Pa}$) とする。より好ましい結果を得るためには、減圧下 (1 気圧未満) で溶解を行う。炉内圧が 10 Torr 未満では、プラズマ作動ガスに水素を添加した熱プラズマでの溶解の作用効果を充分に得ることができず、2 気圧を超えると、不純物の除去速度が低下する。

【0015】なお、ルテニウム原料をプレスやホットプレスなどで塊状とした後に、プラズマ作動ガスに水素を添加した熱プラズマで溶解すると、効率的で好ましい。

【0016】以上により得られたルテニウムスパッタリングターゲットは、金属・非金属不純物が極低濃度域まで低減されて、高純度となっており、実質的に内部欠陥が検出されない。

【0017】なお、実質的に内部欠陥が検出されないという意味は、得られたルテニウムスパッタリングターゲットを切断して切断面を目視観察した際に、ガスを巻き込んだ跡や気泡などが検出されないということである。

【0018】また、本発明の方法では、 $10 \text{ Torr} \sim 2$ 気圧の炉内圧で行う熱プラズマ溶解法によることから、従来の高真空に比して蒸発損失が極めて少なく、ルテニウムスパッタリングターゲットを高い歩留まりの下に製造することができる。

【0019】本発明においては、プラズマ作動ガスに水素を添加するが、なぜこのような良好な結果が水素添加で得られるかは必ずしも明確ではない。しかし、水素の代わりに、アルゴンを用いた場合には良好な結果が得られないことから、プラズマ状態の水素が重要な役割を果たしているものと思われる。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0021】(実施例 1~7) 表 1 に示した不純物品位の純度 99.9 重量%のルテニウム原料 2.5 kg をプレスによって固め、水冷銅ハースに置き、炉内を Ar ガス置換した後、水素含有プラズマ作動ガスにより、炉内

圧をそれぞれ調節しながら、プラズマアーク溶解を計 60 分間、行った。各炉内圧、及び各プラズマ作動ガスの成分を表 2 に示す。

【0022】

【表 1】

不純物	重量 ppm
Na	19
K	53
Mg	20
Ca	34
Cr	1
Mn	11
Fe	137
Co	0.8
Ni	4
Cu	0.8
O	200
N	<10
H	20
U	<0.01
Th	<0.01

【0023】

【表 2】

	炉内圧	プラズマ作動ガス成分
実施例 1	10 Torr	Ar-40 体積% H_2
実施例 2	180 Torr	Ar-1 体積% H_2
実施例 3	180 Torr	Ar-20 体積% H_2
実施例 4	180 Torr	Ar-40 体積% H_2
実施例 5	180 Torr	H_2
実施例 6	1 気圧	Ar-40 体積% H_2
実施例 7	2 気圧	Ar-40 体積% H_2

【0024】溶解後のインゴットを、放電加工機とダイヤモンド砥石研削にて、直径 150 mm、厚さ 5 mm に加工して、ルテニウムスパッタリングターゲットを得た。

【0025】得られたルテニウムスパッタリングターゲットの不純物含有量を表 3 に示した。また、得られたルテニウムスパッタリングターゲットを切断し、切断面を目視観察したところ、いずれにも内部欠陥は検出されなかった。

【0026】ルテニウムの純度はいずれも 99.9995 重量%で、白金族元素を不可逆的に含んでいたが、有害不純物は極低濃度域まで除去された。

【0027】実施例1～7のルテニウムスパッタリングターゲットを用いてそれぞれスパッタリングを行った際には、パーティクルが少なく、電極特性も良好な薄膜を*

*形成することができた。

【0028】

【表3】

(重量ppm)

不純物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
Na	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
K	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Co	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
O	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
N	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
H	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
U	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Th	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

【0029】(比較例1～3) 溶解中の炉内圧及びプラズマ作動ガスの成分を、それぞれ表4に示した値とした以外は、実施例1と同様にして、直径150mm、厚さ5mmのルテニウムスパッタリングターゲットを得た。

【0030】

【表4】

	炉内圧	プラズマ作動ガス成分
比較例1	5 Torr	Ar-40体積% H ₂
比較例2	3 気圧	Ar-40体積% H ₂
比較例3	1 気圧	Ar

【0031】得られたルテニウムスパッタリングターゲットの不純物量を表5に示した。また、得られたルテニウムスパッタリングターゲットを切断し、切断面を目視観察したところ、いずれにも内部欠陥は検出されなかった。炉内圧の低い比較例1、および炉内圧の高い比較例2では、ルテニウムの純度は99.99重量%で、アルゴンのみを使用した比較例3では、ルテニウムの純度は99.98重量%であった。

【0032】比較例3のように、プラズマ作動ガスをアルゴンのみとしたプラズマアーク溶解では、比較的蒸気圧の高い金属不純物は除去されたが、それ以外はあまり除去できなかった。

【0033】また、炉内圧が本発明の範囲より低い比較例1では金属不純物があまり除去されていなかった。炉

内圧が本発明の範囲より高い比較例2では、除去速度が遅いために、やはりあまり除去できていなかった。

【0034】さらに、比較例1～3のルテニウムスパッタリングターゲットを用いてそれぞれスパッタリングを行った際には、パーティクルが多く、膜厚も不均一な薄膜しか形成できなかった。

30

【0035】(従来例) 実施例で用いた純度99.9重量%のルテニウム原料2.5kgをプレスによって固め、水冷銅ハースに置き、炉内を10⁻¹Torrまで真空引きした後、電子ビーム溶解を計60分間、行った。溶解後のインゴットを、放電加工機とダイヤモンド砥石研削にて、直径150mm、厚さ5mmに加工し、ルテニウムスパッタリングターゲットを得た。

【0036】得られたルテニウムスパッタリングターゲットの不純物含有量を表5に示した。ルテニウムの純度は99.995重量%であり、白金族元素を不可逆的に含んでいた。また、得られたルテニウムスパッタリングターゲットを切断し、切断面を目視観察したところ、内部欠陥があった。

【0037】

【表5】

40

50

不純物	比較例1	比較例2	比較例3	従来例
Na	0.1	0.1	0.1	<0.1
K	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cr	<0.1	<0.1	1	<0.1
Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	40	20	70	<0.1
Co	<0.1	<0.1	0.3	<0.1
Ni	0.5	0.3	0.8	<0.1
Cu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
O	20	10	40	<10
N	<10	<10	<10	<10
H	1	1	1	<1
U	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001

*〔0038〕従来例では、すべての不純物が極低濃度まで除去されるものの、内部欠陥が生じていた。

〔0039〕さらに、従来例のルテニウムスパッタリングターゲットを用いてそれぞれスパッタリングを行った際には、パーティクルが多く、膜厚も不均一な薄膜しか形成できなかった。

〔0040〕

〔発明の効果〕本発明によれば、単一熔解工程で、金属・非金属不純物が極低濃度域まで除去され、内部欠陥も

10 検出されないルテニウムスパッタリングターゲットが得られる。

〔0041〕また、本発明の方法では、10 Torr～2気圧の炉内圧を用いる熱プラズマ熔解法によることから、蒸発損失が極めて少なく、高純度ルテニウムスパッタリングターゲットを高い歩留まりの下に製造することができ、極めて安価にすることができる。

〔0042〕また、本発明の高純度ルテニウムスパッタリングターゲットは内部欠陥を含まないため、スパッタリングを行った際にはパーティクルが少なく、電極特性

20 も良好な薄膜を形成することができる。
*

フロントページの続き

(72)発明者 一色 実

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
東北大学素材工学研究所内

(72)発明者 三村 耕司

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
東北大学素材工学研究所内

(72)発明者 永田 純一

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 大迫 敏行

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4K001 AA41 BA23 FA12 GA16

4K029 BA01 BD02 DC03 DC08